

DOCKET NO.: 220640US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Jean-Marc SUAUI et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/FR00/02519

INTERNATIONAL FILING DATE: September 13, 2000

FOR: A METHOD OF OBTAINING WATER-SOLUBLE POLYMERS, THE POLYMERS
OBTAINED AND USES THEREOF**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

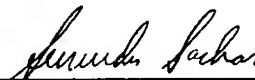
Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

COUNTRY
France**APPLICATION NO**
99 11798**DAY/MONTH/YEAR**
16 September 1999

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/FR00/02519. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423



22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 1/97)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INPI

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

REC'D 13 OCT 2000

WIPO

PCT

10-070424

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

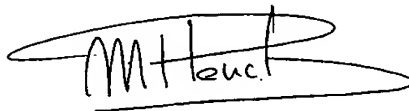
COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 04 AOUT 2000

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

DOCUMENT DE PRIORITÉ
PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)



Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE

26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS Cédex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30

THIS PAGE BLANK (USPTO)

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Réservé à l'INPI DATE DE REMISE DES PIÈCES 16 SEP. 1999 N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL 99 11798 DÉPARTEMENT DE DÉPÔT dyf DATE DE DÉPÔT 16 SEP. 1999		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE Eric HESSANT COATEX S.A. Département Propriété Industrielle 35 rue Ampère 69730 GENAY (FRANCE)									
2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle <input checked="" type="checkbox"/> brevet d'invention <input type="checkbox"/> demande divisionnaire <input type="checkbox"/> certificat d'utilité <input type="checkbox"/> transformation d'une demande de brevet européen <input type="checkbox"/> demande initiale <input type="checkbox"/> brevet d'invention <input type="checkbox"/> certificat d'utilité n°		n° du pouvoir permanent : 05676 références du correspondant : BRO084 téléphone : 04.72.08.20.00 date :									
Établissement du rapport de recherche <input type="checkbox"/> différé <input checked="" type="checkbox"/> immédiat Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance <input type="checkbox"/> oui <input checked="" type="checkbox"/> non											
Titre de l'invention (200 caractères maximum) Procédé d'obtention de polymères hydrosolubles, polymères obtenus et leurs utilisations.											
3 DEMANDEUR (S) n° SIREN 9 7 1 5 0 9 0 7 0 code APE-NAF Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination COATEX S.A.		Forme juridique Société Anonyme									
Nationalité (s) Française		Pays FRANCE									
Adresse (s) complète (s) 35 rue Ampère Z.I. Lyon Nord 69730 GENAY											
4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs <input type="checkbox"/> oui <input checked="" type="checkbox"/> non Si la réponse est non, fournir une désignation séparée											
5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES <input type="checkbox"/> requise pour la 1ère fois <input type="checkbox"/> requise antérieurement au dépôt ; joindre copie de la décision d'admission											
6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE <table border="1"> <thead> <tr> <th>pays d'origine</th> <th>numéro</th> <th>date de dépôt</th> <th>nature de la demande</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>				pays d'origine	numéro	date de dépôt	nature de la demande				
pays d'origine	numéro	date de dépôt	nature de la demande								
7 DIVISIONS antérieures à la présente demande n° date n° date											
8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (nom et qualité du signataire - n° d'inscription) Mandataire COATEX S.A. Eric HESSANT PG n° 05676		SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION D. GIRAUD SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI									

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

DIVISION ADMINISTRATIVE DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 Paris Cédex 08
Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

SSM 798

TITRE DE L'INVENTION :

Procédé d'obtention de polymères hydrosolubles, polymères obtenus
et leurs utilisations.

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

Eric HESSANT, mandataire de la Société COATEX S.A.

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

SUAU Jean-Marc
Le Perrault
69480 LUCENAY
FRANCE

JACQUEMET Christian
24 allée Henriette
69005 LYON
FRANCE

EGRAZ Jean-Bernard
Impasse du Moulin Carron
69130 ECULLY
FRANCE

MONGOIN Jacques
Enchuel
69550 QUINCIEUX
FRANCE

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

Le 16 septembre 1999
Eric HESSANT (PG n° 05676)



PROCÉDÉ D'OBTENTION DE POLYMÈRES HYDROSOLUBLES POLYMÈRES OBTENUS ET LEURS UTILISATIONS

- 5 L'invention concerne un nouveau procédé d'obtention d'homopolymères et/ou de copolymères, en solution aqueuse de monomères mono éthyléniquement insaturés tels que les monomères acryliques et/ou vinyliques permettant d'obtenir des polymères utilisables directement.
- 10 L'invention concerne également les homopolymères et/ou copolymères obtenus par le dit procédé ainsi que leur utilisation comme agent d'aide au broyage et/ou de dispersion en suspension aqueuse de matériaux minéraux, ou bien encore comme séquestrant ou inhibiteur de précipitation et/ou d'incrustations minérales notamment sur les surfaces de transferts thermiques des installations industrielles ou domestiques ou encore comme
- 15 agent fluidifiant de suspensions aqueuses à base d'eau douce ou saline utilisées couramment comme fluides de forage dans les domaines du génie civil, du bâtiment, des travaux publics, de la prospection et de l'extraction pétrolière ou bien encore comme stabilisant de suspensions de zéolithe ainsi que comme agent anti-tartre ou encore comme agent de rétention d'eau dans l'industrie papetière.
- 20
- L'invention concerne enfin les dites suspensions aqueuses de matériaux minéraux stables dans le temps et fortement concentrées en matières minérales ainsi que leur utilisation dans le domaine du papier, de la peinture, des formulations détergentes et nettoyantes, et tout autre domaine mettant en oeuvre les dites suspensions telles que notamment la
- 25 céramique ou les fluides de forage.

Depuis longtemps déjà l'homme de l'art connaît divers procédés pour homopolymériser en solution les monomères acryliques et/ou vinyliques tels que notamment l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'anhydride maléique ou bien encore l'acrylamide ainsi que pour

30 copolymériser en solution dans l'eau, l'acide acrylique avec d'autres monomères monoéthyléniquement insaturés tels que par exemple l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acrylamide, l'acide acrylamido méthyl propane sulfonique.

Ainsi les brevets FR 2 751 335, EP 0 405 818, EP 0 618 240, US 4,621,127 et

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Ces suspensions aqueuses de particules minérales sont fortement concentrées en matières minérales et ont une viscosité Brookfield faible et stable dans le temps, même sans agitation.

- 5 Ce but est atteint grâce au procédé selon l'invention, c'est-à-dire par la mise en œuvre de l'acide phosphoreux et/ou de ses sels ou encore de l'hypophosphite de sodium et par la neutralisation au cours de la polymérisation des monomères éthyléniquement insaturés par ajout en continu tout d'abord de bases telles que l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium ou l'hydroxyde de lithium puis de bases des alcalino-terreux tels que
10 l'hydroxyde de calcium, l'hydroxyde de magnésium, l'oxyde de calcium ou l'oxyde de magnésium.

Ainsi, un des buts de l'invention est la mise au point du dit procédé permettant d'obtenir des polymères en solution en une seule étape.

15

- Un autre but de l'invention est de fournir un agent d'aide au broyage et/ou de dispersion en suspension aqueuse de matériaux minéraux permettant d'aboutir à des dispersions aqueuses de particules minérales qui sont fortement concentrées en matière minérale et
20 ont une viscosité Brookfield faible et stable dans le temps, même sans agitation.

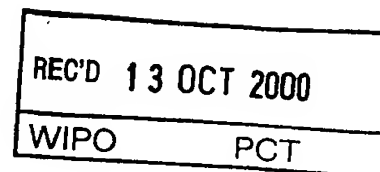
- En outre un autre but de l'invention est de fournir un agent séquestrant ou anti-tartre ou inhibiteur de précipitation et/ou d'incrustations minérales lorsque le poids moléculaire des dits homopolymères et/ou copolymères est suffisamment faible pour être adapté à la dite
25 application.

- Outre ces buts, un objet supplémentaire de l'invention est d'obtenir un agent fluidifiant de suspensions aqueuses utilisées comme fluides de forage ou encore de mettre au point un
30 stabilisant de suspensions aqueuses de zéolithes ainsi que d'obtenir un agent anti-tartre.

De plus, un autre but de l'invention concerne les suspensions aqueuses minérales obtenues par la mise en œuvre des dits agents.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)



Fl00/2519

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

4

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 04 AOUT 2000

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ
PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS Cédex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Réservé à l'INPI DATE DE REMISE DES PIÈCES 16 SEP. 1999 N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL 99 11798 DÉPARTEMENT DE DÉPÔT df DATE DE DÉPÔT 16 SEP. 1999		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE Eric HESSANT COATEX S.A. Département Propriété Industrielle 35 rue Ampère 69730 GENAY (FRANCE)									
2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle <input checked="" type="checkbox"/> brevet d'invention <input type="checkbox"/> demande divisionnaire <input type="checkbox"/> certificat d'utilité <input type="checkbox"/> transformation d'une demande de brevet européen <input type="checkbox"/> demande initiale <input type="checkbox"/> brevet d'invention <input type="checkbox"/> certificat d'utilité n°		n° du pouvoir permanent : 05676 références du correspondant : BRO084 téléphone : 04.72.08.20.00 date :									
Établissement du rapport de recherche <input type="checkbox"/> différé <input checked="" type="checkbox"/> immédiat Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance <input type="checkbox"/> oui <input checked="" type="checkbox"/> non											
Titre de l'invention (200 caractères maximum) Procédé d'obtention de polymères hydrosolubles, polymères obtenus et leurs utilisations.											
3 DEMANDEUR (S) n° SIREN 9 7 1 5 0 9 0 7 0 code APE-NAF Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination COATEX S.A.		Forme juridique Société Anonyme									
Nationalité (s) Française		Adresse (s) complète (s) 35 rue Ampère Z.I. Lyon Nord 69730 GENAY									
4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs <input type="checkbox"/> oui <input checked="" type="checkbox"/> non		En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre <input type="checkbox"/> Si la réponse est non, fournir une désignation séparée									
5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES <input type="checkbox"/> requise pour la 1ère fois <input type="checkbox"/> requise antérieurement au dépôt : joindre copie de la décision d'admission											
6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE <table border="1"> <thead> <tr> <th>pays d'origine</th> <th>numéro</th> <th>date de dépôt</th> <th>nature de la demande</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td> </td> <td> </td> <td> </td> <td> </td> </tr> </tbody> </table>				pays d'origine	numéro	date de dépôt	nature de la demande				
pays d'origine	numéro	date de dépôt	nature de la demande								
7 DIVISIONS antérieures à la présente demande n° date n° date											
8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (nom et qualité du signataire - n° d'inscription) Mandataire COATEX S.A. Eric HESSANT PG n° 05676		SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION D. GIRAUD SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI									

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

DIVISION ADMINISTRATIVE DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg

75800 Paris Cédex 08

Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

SSM 798

TITRE DE L'INVENTION :

**Procédé d'obtention de polymères hydrosolubles, polymères obtenus
et leurs utilisations.**

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

Eric HESSANT, mandataire de la Société COATEX S.A.

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

SUAU Jean-Marc
Le Perrault
69480 LUCENAY
FRANCE

JACQUEMET Christian
24 allée Henriette
69005 LYON
FRANCE

EGRAZ Jean-Bernard
Impasse du Moulin Carron
69130 ECULLY
FRANCE

MONGOIN Jacques
Enchuel
69550 QUINCIEUX
FRANCE

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

Le 16 septembre 1999
Eric HESSANT (PG n° 05676)



PROCÉDÉ D'OBTENTION DE POLYMÈRES HYDROSOLUBLES POLYMÈRES OBTENUS ET LEURS UTILISATIONS

- 5 L'invention concerne un nouveau procédé d'obtention d'homopolymères et/ou de copolymères, en solution aqueuse de monomères mono éthyléniquement insaturés tels que les monomères acryliques et/ou vinyliques permettant d'obtenir des polymères utilisables directement.
- 10 L'invention concerne également les homopolymères et/ou copolymères obtenus par le dit procédé ainsi que leur utilisation comme agent d'aide au broyage et/ou de dispersion en suspension aqueuse de matériaux minéraux, ou bien encore comme séquestrant ou inhibiteur de précipitation et/ou d'incrustations minérales notamment sur les surfaces de transferts thermiques des installations industrielles ou domestiques ou encore comme
- 15 agent fluidifiant de suspensions aqueuses à base d'eau douce ou saline utilisées couramment comme fluides de forage dans les domaines du génie civil, du bâtiment, des travaux publics, de la prospection et de l'extraction pétrolière ou bien encore comme stabilisant de suspensions de zéolithe ainsi que comme agent anti-tartre ou encore comme agent de rétention d'eau dans l'industrie papetière.
- 20 L'invention concerne enfin les dites suspensions aqueuses de matériaux minéraux stables dans le temps et fortement concentrées en matières minérales ainsi que leur utilisation dans le domaine du papier, de la peinture, des formulations détergentes et nettoyantes, et tout autre domaine mettant en oeuvre les dites suspensions telles que notamment la
- 25 céramique ou les fluides de forage.
- Depuis longtemps déjà l'homme de l'art connaît divers procédés pour homopolymériser en solution les monomères acryliques et/ou vinyliques tels que notamment l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'anhydride maléique ou bien encore l'acrylamide ainsi que pour
- 30 copolymériser en solution dans l'eau, l'acide acrylique avec d'autres monomères monoéthyléniquement insaturés tels que par exemple l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acrylamide, l'acide acrylamido méthyl propane sulfonique.

Ainsi les brevets FR 2 751 335, EP 0 405 818, EP 0 618 240, US 4,621,127 et

EP 0 792 890 décrivent des procédés de polymérisation de l'acide acrylique.

De même l'homme de l'art dispose du brevet US 4 301 266 qui décrit un procédé de fabrication de polymères d'acide acrylique ayant l'inconvénient de nécessiter la mise en oeuvre de solvant du type isopropanol ainsi que de nécessiter un travail sous pression, et une distillation afin d'éliminer le solvant.

Enfin l'homme du métier connaît encore les brevets FR 2 539 137, EP 0 542 644 ou encore EP 0 516 656 enseignant que la neutralisation avec des alcalino-terreux de polymères acryliques permet d'obtenir des agents de broyage du carbonate de calcium en voie humide, ces suspensions étant particulièrement stables dans le temps.

Mais toutes ces techniques de polymérisation bien connues de l'homme du métier nécessitent une étape de neutralisation de la solution polymère obtenue sous forme acide ou partiellement neutralisée ultérieurement à la réaction de polymérisation obligeant alors le producteur de ces polymères soit à s'équiper d'un matériel spécifique à la polymérisation et d'un autre type de matériel propre aux réactions de neutralisation soit à occuper pendant plus longtemps les réacteurs de polymérisation, ce qui a pour conséquence de diminuer la productivité de l'installation et donc d'augmenter le coût des produits.

Confrontée à ces divers inconvénients qui ne peuvent satisfaire pleinement l'homme de l'art, la Demanderesse a trouvé, d'une manière surprenante, que des agents dispersants et/ou d'aide au broyage de matières minérales, à grande efficacité peuvent être obtenus par la polymérisation de l'acide acrylique et de monomères éthyléniquement insaturés en utilisant l'acide phosphoreux et/ou ses sels ou encore l'hypophosphite de sodium à condition qu'au cours du procédé de polymérisation, des agents de neutralisation constitués d'alcalino-terreux soient introduits dans le milieu réactionnel après la neutralisation partielle du ou des monomères par un ion alcalin tel que notamment le sodium, le potassium ou encore le lithium ou analogue.

Cette réaction particulière permet alors d'obtenir en une seule étape (la polymérisation et la neutralisation étant simultanées) un agent d'aide au broyage et/ou de dispersion en suspension aqueuse de matériaux minéraux.

Ces suspensions aqueuses de particules minérales sont fortement concentrées en matières minérales et ont une viscosité Brookfield faible et stable dans le temps, même sans agitation.

- 5 Ce but est atteint grâce au procédé selon l'invention, c'est-à-dire par la mise en œuvre de l'acide phosphoreux et/ou de ses sels ou encore de l'hypophosphite de sodium et par la neutralisation au cours de la polymérisation des monomères éthyléniquement insaturés par ajout en continu tout d'abord de bases telles que l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium ou l'hydroxyde de lithium puis de bases des alcalino-terreux tels que
10 l'hydroxyde de calcium, l'hydroxyde de magnésium, l'oxyde de calcium ou l'oxyde de magnésium.

Ainsi, un des buts de l'invention est la mise au point du dit procédé permettant d'obtenir des polymères en solution en une seule étape.

15

- Un autre but de l'invention est de fournir un agent d'aide au broyage et/ou de dispersion en suspension aqueuse de matériaux minéraux permettant d'aboutir à des dispersions aqueuses de particules minérales qui sont fortement concentrées en matière minérale et
20 ont une viscosité Brookfield faible et stable dans le temps, même sans agitation.

- En outre un autre but de l'invention est de fournir un agent séquestrant ou anti-tartre ou inhibiteur de précipitation et/ou d'incrustations minérales lorsque le poids moléculaire des dits homopolymères et/ou copolymères est suffisamment faible pour être adapté à la dite
25 application.

- Outre ces buts, un objet supplémentaire de l'invention est d'obtenir un agent fluidifiant de suspensions aqueuses utilisées comme fluides de forage ou encore de mettre au point un
30 stabilisant de suspensions aqueuses de zéolithes ainsi que d'obtenir un agent anti-tartre.

De plus, un autre but de l'invention concerne les suspensions aqueuses minérales obtenues par la mise en œuvre des dits agents.

Enfin, un autre but de l'invention concerne l'utilisation de ces suspensions aqueuses minérales dans les domaines de la charge de masse et du couchage du papier ainsi que de la peinture, de la céramique, de la détergence et des boues de forage.

5

Ainsi le procédé, selon l'invention, d'obtention d'homopolymères et/ou copolymères, en solution aqueuse, de monomères éthyléniquement insaturés se caractérise par la mise en œuvre de l'acide phosphoreux et/ou de ses sels ou encore de l'hypophosphite de sodium et par la neutralisation au cours de la polymérisation des monomères éthyléniquement insaturés par ajout en continu tout d'abord de bases telles que l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium ou l'hydroxyde de lithium puis de bases des alcalino-terreux tels que l'hydroxyde de calcium, l'oxyde de calcium, l'hydroxyde de magnésium ou l'oxyde de magnésium.

15

Le ou les monomères éthyléniquement insaturés sont choisis parmi l'un au moins des monomères ou comonomères anioniques éthyléniquement insaturés tels que l'acide acrylique et/ou méthacrylique, itaconique, crotonique, fumarique, anhydride maléique ou encore, isocrotonique, aconitique, mésaconique, sinapique, undécylénique, angélique, l'acide acrylamido méthyl propane sulfonique (désigné dans la suite de la description par AMPS), le méthallylsulfonate de sodium ou sont éventuellement choisis parmi les comonomères non ioniques éthyléniquement insaturés tels que l'acrylamide et/ou le méthacrylamide.

25 Le ou les monomères éthyléniquement insaturés sont préférentiellement choisis parmi l'acide acrylique ou méthacrylique et de manière très préférentielle, l'invention met en œuvre l'acide acrylique uniquement.

30 Dans le procédé selon l'invention, la réaction d'homopolymérisation ou de copolymérisation et quel que soit le rapport pondéral des monomères, se réalise, par la mise en oeuvre de l'acide phosphoreux et/ou de ses sels ou encore de l'hypophosphite de sodium en quantité déterminée en fonction du poids moléculaire souhaité pour le polymère, en présence éventuellement de tout ou partie de l'eau nécessaire pour obtenir une solution homogène.

Tout ou partie de la quantité dudit acide phosphoreux et/ou de ses sels ou encore dudit hypophosphite de sodium, peut être introduite totalement en pied de cuve de polymérisation ou bien ajoutée tout au long de la polymérisation parallèlement aux autres charges.

5

Ces autres charges qui peuvent être choisies parmi les initiateurs de polymérisation bien connus de l'homme du métier tels que notamment l'eau oxygénée seule ou en mélange avec des sels métalliques par exemple de fer ou de cuivre, l'hydroperoxyde de tertio-butyle, ou encore les persulfates de sodium ou de potassium, et analogues.

10

La quantité totale d'acide phosphoreux et/ou de ses sels ou encore d'hypophosphite de sodium mise en œuvre dans le procédé selon l'invention est supérieure ou égale à 0,5 % en poids par rapport à la masse totale du ou des monomères constitutifs du polymère selon l'invention.

15

Dans le procédé selon l'invention, les bases utilisées sont choisies parmi l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium, ou l'hydroxyde de lithium.

20

Elles peuvent être ajoutées sous forme de solution mais aussi sous forme de pastilles ou sous forme de poudre.

Les bases des alcalino-terreux utilisées sont choisies parmi l'hydroxyde de calcium, l'oxyde de calcium, l'hydroxyde de magnésium ou l'oxyde de magnésium.

25

Ces dernières peuvent être ajoutées sous forme de suspension ou sous forme de poudre mais aussi sous forme de sels des monomères anioniques correspondants tels que notamment sous forme d'acrylate ou méthacrylate de calcium et/ou de magnésium.

30

Il est à noter également que dans le procédé selon l'invention, le poids moléculaire du copolymère souhaité n'est pas seulement fonction de la quantité d'initiateurs utilisée mais aussi du taux de phosphore mis en jeu ainsi que de la concentration du milieu.

Le polymérisat obtenu peut aussi être traité par tout moyen connu pour en éliminer l'eau et l'isoler sous la forme d'une fine poudre et l'utiliser sous cette forme.

Selon une variante de l'invention, les polymères en solution selon l'invention obtenus par le procédé selon l'invention et destinés à être utilisés comme agent d'aide au broyage et/ou de dispersion, comme agent séquestrant ou inhibiteur de précipitation et/ou d'incrustation ou encore comme agent fluidifiant de suspensions aqueuses telles que des fluides de forage ou enfin comme agent stabilisant de zéolithe peuvent être ultérieurement fractionnés, par les moyens de fractionnement bien connus de l'homme de l'art.

Les polymères selon l'invention se caractérisent en ce qu'ils sont obtenus par le procédé selon l'invention.

10

De plus ils se caractérisent en ce que le taux de neutralisation des sites acides actifs sont compris entre 40 % et 90 % bornes incluses pour les ions alcalins tels que le sodium, le potassium ou le lithium et entre 10 % et 60 % bornes incluses pour les ions alcalino-terreux tels que le calcium et le magnésium.

15

Les homopolymères et/ou copolymères destinés à être utilisés selon l'invention comme agent de dispersion et/ou d'aide au broyage ou bien encore comme fluidifiant pour boues de forage ou comme stabilisant de suspensions de zéolithe dans les compositions détergentes ont généralement un poids moléculaire en poids M_w compris entre 2000 et 16000, déterminé par GPC aqueuse dont les standards, utilisés comme étalons, appartiennent à une série de polyacrylates de sodium commercialisée par la société Polymer Standards Service sous les noms de PSS-PAA variant de 18K à 2K.

De même lorsque le polymère et/ou copolymère selon l'invention, obtenu par le procédé de l'invention est mis en oeuvre dans le traitement des eaux industrielles et/ou domestiques dans le but de conférer à ces milieux des effets anti-tartre et anti-corrosion par exemple ou bien alors est mis en oeuvre dans le domaine de l'osmose inverse et de l'ultrafiltration dans le but de complexer les cations présents, son poids moléculaire en poids M_w est compris entre 2000 et 10000, déterminé selon la même méthode de mesure GPC que celle décrite ci-dessus.

En pratique l'opération de délitage de la substance minérale à disperser consiste à préparer sous agitation une solution aqueuse de l'agent de dispersion selon l'invention dans laquelle est introduite la substance minérale à disperser qui peut être d'origines très

diverses telles que le carbonate de calcium naturel ou synthétique, les dolomies, le sulfate de calcium, le dioxyde de titane, les pigments lamellaires tels que par exemple le mica, le kaolin c'est-à-dire toutes les substances minérales qui doivent être mises en suspension et dispersées pour être utilisables dans des applications aussi diversifiées que l'enduction des papiers, la pigmentation des peintures, la céramique, les fluides de forage ou encore la détergence.

De même, en pratique, l'opération de broyage de la substance minérale à affiner consiste à broyer la substance minérale avec un corps broyant en particules très fines dans un milieu aqueux contenant l'agent de broyage. On forme une suspension aqueuse de la substance minérale à broyer, dont les grains ont une dimension initiale au plus égale à 50 microns, en une quantité telle que la concentration en matière sèche de ladite suspension est d'au moins 70 % en poids.

A la suspension de la substance minérale à broyer, on ajoute le corps broyant de granulométrie avantageusement comprise entre 0,20 et 4 millimètres. Le corps broyant se présente en général sous la forme de particules de matériaux aussi divers que l'oxyde de silicium, l'oxyde d'aluminium, l'oxyde de zirconium ou de leurs mélanges, ainsi que les résines synthétiques de haute dureté, les aciers, ou autres. Un exemple de composition de tels corps broyants est donné par le brevet FR 2 303 681 qui décrit des éléments broyants formés de 30 à 70 % en poids d'oxyde de zirconium, 0,1 à 5 % d'oxyde d'aluminium et de 5 à 20 % d'oxyde de silicium. Le corps broyant est de préférence ajouté à la suspension en une quantité telle que le rapport en poids entre ce matériau de broyage et la substance minérale à broyer soit d'au moins 2/1, ce rapport étant de préférence compris entre les limites 3/1 et 5/1.

Le mélange de la suspension et du corps broyant est alors soumis à l'action mécanique de brassage, telle que celle qui se produit dans un broyeur classique à micro-éléments.

30

L'agent d'aide au broyage et/ou de dispersion selon l'invention est également introduit au sein du mélange formé par la suspension aqueuse de substances minérales et par le corps broyant à raison de 0,2 à 2 % en poids de la fraction séchée desdits polymères par rapport à la masse sèche de la substance minérale à affiner.

Le temps nécessaire pour aboutir à une excellente finesse de la substance minérale après broyage varie selon la nature et la quantité des substances minérales à broyer, et selon le mode d'agitation utilisé et la température du milieu pendant l'opération de broyage.

- 5 La portée et l'intérêt de l'invention seront mieux perçus grâce aux exemples suivants qui ne sauraient être limitatifs :

Exemple 1 :

10

Cet exemple a pour but d'illustrer le procédé, selon l'invention, d'obtention d'homopolymères ou copolymères de l'acide acrylique par l'ajout, tout au long de la réaction de polymérisation, des agents de neutralisation en commençant par la base correspondante à l'ion alcalin.

15

Pour ce faire, dans un réacteur de polymérisation préalablement chauffé et rempli d'une charge composée d'eau, d'acide phosphoreux et de la quantité de soude nécessaire à neutraliser ce dit acide, ou bien d'hypophosphite de sodium, on réalise les divers essais qui suivent.

20

Essai n° 1 :

Dans un réacteur en verre de 2 litres équipé d'une agitation, d'un thermomètre et d'un système de refroidissement, on prépare à température ambiante une charge appelée pied de cuve composée de 104 grammes d'eau, 43,9 grammes de soude à 50 % et 45 grammes d'acide phosphoreux à 97 %.

25

Pendant la montée en température du pied de cuve, on prépare quatre charges à introduire pendant la durée de polymérisation.

30

Dans ce but on introduit dans un premier bécher 450 grammes d'acide acrylique à 100 %, dans un deuxième bécher 25 grammes d'eau oxygénée à 130 volumes et 80 grammes d'eau, dans un troisième bécher 350 grammes de soude à 50 % et enfin dans un quatrième bécher 70 grammes d'hydroxyde de calcium et 180 grammes d'eau.

Le peroxyde d'hydrogène ainsi que l'acide acrylique sont ajoutés séparément et en continu durant les deux heures de la polymérisation.

- 5 La soude contenue dans le troisième bécher est ajoutée proportionnellement à l'acide acrylique et en continu. Lorsque toute la soude est injectée, la chaux contenue dans le quatrième bécher est à son tour ajoutée jusqu'à la fin de l'injection de l'acide acrylique.

- 10 Le polymérisat alors obtenu en une seule étape est une solution jaune orangée correspondant à un polyacrylate de sodium et de calcium totalement neutralisé dans un rapport correspondant à une neutralisation des sites actifs égale à 70 % par le sodium et 30 % par le calcium. Le poids moléculaire M_w^- du polyacrylate ainsi obtenu selon l'invention est égal à 4400 déterminé selon la méthode GPC citée plus haut.

Essai n° 2 :

- 15 Cet essai est effectué avec le même matériel, le même mode opératoire et les mêmes quantités de réactif que l'essai n° 1 à l'exception de la quantité d'eau oxygénée qui est multipliée par 0,68.

- 20 Le polymérisat alors obtenu en une seule étape est une solution jaune orangée correspondant à un polyacrylate de sodium et de calcium totalement neutralisé dans un rapport correspondant à une neutralisation des sites actifs égale à 70 % par le sodium et 30 % par le calcium. Le poids moléculaire M_w^- du polyacrylate ainsi obtenu selon l'invention est égal à 5000 déterminé selon la méthode GPC citée plus haut.

25 Essai n° 3 :

- Cet essai est effectué avec le même matériel, le même mode opératoire et les mêmes quantités de réactif que l'essai n° 1 à l'exception de la quantité d'eau oxygénée qui est multipliée par 0,60.

- 30 Le polymérisat alors obtenu en une seule étape est une solution jaune orangée correspondant à un polyacrylate de sodium et de calcium totalement neutralisé dans un rapport correspondant à une neutralisation des sites actifs égale à 70 % par le sodium et 30 % par le calcium. Le poids moléculaire M_w^- du polyacrylate ainsi obtenu selon l'invention est égal à 6200 déterminé selon la méthode GPC citée plus haut.

Essai n° 4 :

Cet essai est effectué avec le même matériel, le même mode opératoire et les mêmes quantités de réactif que l'essai n° 1 à l'exception de la quantité d'eau oxygénée qui est multipliée par 0,15.

5

Le polymérisat alors obtenu en une seule étape est une solution jaune orangée correspondant à un polyacrylate de sodium et de calcium totalement neutralisé dans un rapport correspondant à une neutralisation des sites actifs égale à 70 % par le sodium et 30 % par le calcium. Le poids moléculaire M_w du polyacrylate ainsi obtenu selon l'invention est égal à 7200 déterminé selon la méthode GPC citée plus haut.

10

Essai n° 5 :

Cet essai est effectué avec le même matériel, le même mode opératoire et les mêmes quantités de réactif que l'essai n° 1 à l'exception de la quantité d'acide phosphoreux et de la quantité de soude présente dans le pied de cuve qui sont multipliées par 0,84.

15

Le polymérisat alors obtenu en une seule étape est une solution jaune orangée correspondant à un polyacrylate de sodium et de calcium totalement neutralisé dans un rapport correspondant à une neutralisation des sites actifs égale à 70 % par le sodium et 30% par le calcium. Le poids moléculaire M_w du polyacrylate ainsi obtenu selon l'invention est égal à 5500 déterminé selon la méthode GPC citée plus haut.

20

Essai n° 6 :

Cet essai est effectué avec le même matériel, le même mode opératoire et les mêmes quantités de réactif que l'essai n° 1 à l'exception de la quantité d'acide phosphoreux qui est multipliée par 1,10 et de la quantité de soude présente dans le pied de cuve qui est multipliée par 1,10.

25

Le polymérisat alors obtenu en une seule étape est une solution jaune orangée correspondant à un polyacrylate de sodium et de calcium totalement neutralisé dans un rapport correspondant à une neutralisation des sites actifs égale à 70 % par le sodium et 30 % par le calcium. Le poids moléculaire M_w du polyacrylate ainsi obtenu selon l'invention est égal à 3800 déterminé selon la méthode GPC citée plus haut.

30

Essai n° 7 :

Dans un réacteur en verre de 2 litres équipé d'une agitation, d'un thermomètre et d'un système de refroidissement, on prépare à température ambiante une charge appelée pied de cuve composée de 104 grammes d'eau, 43,9 grammes de soude à 50 % et 45 grammes d'acide phosphoreux à 97 %.

Pendant la montée en température du pied de cuve, on prépare cinq charges à introduire pendant la durée de polymérisation.

Dans ce but on introduit dans un premier bécher 450 grammes d'acide acrylique à 100 %, dans un deuxième bécher 15 grammes d'eau oxygénée à 130 volumes et 65 grammes d'eau, dans un troisième bécher 20 grammes de persulfate de sodium et 60 grammes d'eau, dans un quatrième bécher 237 grammes de soude à 50 % et enfin dans un cinquième bécher 226 grammes d'hydroxyde de magnésium à 40 % dans l'eau.

15

La soude contenue dans le quatrième bécher est ajoutée en continu durant la première heure de polymérisation en même temps que l'eau oxygénée alors que l'hydroxyde de magnésium contenu dans le cinquième est ajouté en continu durant la deuxième heure de polymérisation en même temps que la solution de persulfate. L'acide acrylique est ajouté en continu durant les deux heures.

20

Le polymérisat alors obtenu en une seule étape est une solution jaune orangée correspondant à un polyacrylate de sodium et de magnésium totalement neutralisé dans un rapport correspondant à une neutralisation des sites actifs égale à 50% par le sodium et 50% par le magnésium. Le poids moléculaire M_w du polyacrylate ainsi obtenu selon l'invention est égal à 3800 déterminé selon la méthode GPC citée plus haut.

25

Essai n° 8 :

Cet essai est effectué avec le même matériel, le même mode opératoire et les mêmes quantités de réactif que l'essai n° 7 à l'exception de la mise en œuvre d'un seul catalyseur à savoir 20 grammes de persulfate de sodium dans 120 grammes d'eau.

30

Le polymérisat alors obtenu en une seule étape est une solution jaune orangée correspondant à un polyacrylate de sodium et de magnésium totalement neutralisé dans

un rapport correspondant à une neutralisation des sites actifs égale à 50 % par le sodium et 50 % par le magnésium. Le poids moléculaire M_w du polyacrylate ainsi obtenu selon l'invention est égal à 8600 déterminé selon la méthode GPC citée plus haut.

5

Essai n° 9 :

Cet essai est effectué avec le même matériel, le même mode opératoire et les mêmes quantités de réactif que l'essai n° 7 à l'exception de la quantité de persulfate de sodium, dilué à 7 % dans l'eau, qui est multipliée par 0,30 et à l'exception de la quantité d'eau oxygénée, dilué à 12 % dans l'eau, qui est multipliée par 0,66.

10

Le polymérisat alors obtenu en une seule étape est une solution jaune orangée correspondant à un polyacrylate de sodium et de magnésium totalement neutralisé dans un rapport correspondant à une neutralisation des sites actifs égale à 50 % par le sodium et 50 % par le magnésium. Le poids moléculaire M_w du polyacrylate ainsi obtenu selon l'invention est égal à 10000 déterminé selon la méthode GPC citée plus haut.

15

Essai n° 10 :

Cet essai est effectué avec le même matériel, le même mode opératoire et les mêmes quantités de réactif que l'essai n° 9 à l'exception de la quantité de d'eau oxygénée, dilué à 12,5% dans l'eau, qui est multipliée par 0,30.

20

Le polymérisat alors obtenu en une seule étape est une solution jaune orangée correspondant à un polyacrylate de sodium et de magnésium totalement neutralisé dans un rapport correspondant à une neutralisation des sites actifs égale à 50 % par le sodium et 50 % par le magnésium. Le poids moléculaire M_w du polyacrylate ainsi obtenu selon l'invention est égal à 12600 déterminé selon la méthode GPC citée plus haut.

25

Essai n° 11 :

30

Dans un réacteur en verre de 2 litres équipé d'une agitation, d'un thermomètre et d'un système de refroidissement, on prépare à température ambiante une charge appelée pied de cuve composée de 104 grammes d'eau et 11,3 grammes d'hypophosphite de sodium cristallisé avec une molécule d'eau.

Pendant la montée en température du pied de cuve, on prépare six charges à introduire pendant la durée de polymérisation.

Dans ce but on introduit dans un premier bécher 450 grammes d'acide acrylique à 100 %, dans un deuxième bécher 15 grammes d'eau oxygénée à 130 volumes et 65 grammes d'eau, dans un troisième bécher 10 grammes de persulfate de sodium et 70 grammes d'eau, dans un quatrième bécher 237 grammes de soude à 50%, dans un cinquième bécher 226 grammes d'hydroxyde de magnésium à 40% dans l'eau et dans un sixième bécher 33 grammes d'hypophosphite de sodium cristallisé avec une molécule d'eau dilué dans 40 grammes d'eau.

La soude contenue dans le quatrième bécher est ajoutée durant la première heure de polymérisation en même temps que l'eau oxygénée alors que l'hydroxyde de magnésium contenu dans le cinquième est ajouté durant la deuxième heure de polymérisation en même temps que le persulfate de sodium.

L'acide acrylique et l'hypophosphite de sodium sont ajoutés en continu et séparément pendant toute la durée de la polymérisation.

Le polymérisat alors obtenu en une seule étape est une solution jaune orangée correspondant à un polyacrylate de sodium et de magnésium totalement neutralisé dans un rapport correspondant à une neutralisation des sites actifs égale à 50 % par le sodium et 50 % par le magnésium. Le poids moléculaire M_w du polyacrylate ainsi obtenu selon l'invention est égal à 2400 déterminé selon la méthode GPC citée plus haut.

Essai n° 12 :

Cet essai est effectué avec le même matériel, le même mode opératoire et les mêmes quantités de réactif que l'essai n° 11 à l'exception de la quantité d'hypophosphite de sodium en pied de cuve qui est multipliée par 0,59 et de celle ajoutée en continu qui est multipliée par 0,62. Enfin l'initiateur est uniquement constitué de 20 grammes de peroxyde d'hydrogène à 130 volumes dilués dans 140 grammes d'eau. Cette solution est injectée en continu durant les deux heures de polymérisation.

Le polymérisat alors obtenu en une seule étape est une solution jaune orangée correspondant à un polyacrylate de sodium et de magnésium totalement neutralisé dans un rapport correspondant à une neutralisation des sites actifs égale à 50 % par le sodium et 50 % par le magnésium. Le poids moléculaire M_w^- du polyacrylate ainsi obtenu selon l'invention est égal à 5500 déterminé selon la méthode GPC citée plus haut.

Essai n° 13 :

Cet essai est effectué avec le même matériel, le même mode opératoire et les mêmes quantités de réactif que l'essai n° 11 à l'exception de la quantité d'hypophosphite de sodium en pied de cuve qui est multipliée par 0,59 et de celle contenue dans le sixième bécher qui est multipliée par 0,62.

Le polymérisat alors obtenu en une seule étape est une solution jaune orangée correspondant à un polyacrylate de sodium et de magnésium totalement neutralisé dans un rapport correspondant à une neutralisation des sites actifs égale à 50 % par le sodium et 50 % par le magnésium. Le poids moléculaire M_w^- du polyacrylate ainsi obtenu selon l'invention est égal à 6000 déterminé selon la méthode GPC citée plus haut.

Essai n° 14 :

Cet essai est effectué avec le même matériel, le même mode opératoire et les mêmes quantités de réactif que l'essai n° 11 à l'exception de la quantité d'hypophosphite de sodium en pied de cuve qui est multipliée par 0,40 et de celle contenue dans le sixième bécher qui est multipliée par 0,42.

Le polymérisat alors obtenu en une seule étape est une solution jaune orangée correspondant à un polyacrylate de sodium et de magnésium totalement neutralisé dans un rapport correspondant à une neutralisation des sites actifs égale à 50 % par le sodium et 50 % par le magnésium. Le poids moléculaire M_w^- du polyacrylate ainsi obtenu selon l'invention est égal à 8350 déterminé selon la méthode GPC citée plus haut.

Essai n° 15 :

Cet essai est effectué avec le même matériel, le même mode opératoire et les mêmes quantités de réactif que l'essai n° 11 à l'exception de la quantité d'hypophosphite de sodium en pied de cuve qui est multipliée par 3,98, de celle contenue dans le sixième

bécher qui est nulle, et enfin à l'exception de la quantité d'eau oxygénée contenue dans le second bécher qui est multipliée par 0,66 et de la quantité de persulfate de sodium contenue dans le troisième bécher qui est multipliée par 0,60.

- 5 Le polymérisat alors obtenu en une seule étape est une solution jaune orangée correspondant à un polyacrylate de sodium et de magnésium totalement neutralisé dans un rapport correspondant à une neutralisation des sites actifs égale à 50 % par le sodium et 50 % par le magnésium. Le poids moléculaire M_w du polyacrylate ainsi obtenu selon l'invention est égal à 9700 déterminé selon la méthode GPC citée plus haut.

10

Essai n° 16 :

- 15 Cet essai est effectué avec le même matériel, le même mode opératoire et les mêmes quantités de réactif que l'essai n° 12 à l'exception de la quantité de soude mise en œuvre qui correspond à une neutralisation de 40 % des sites acides actifs et de celle d'hydroxyde de magnésium qui correspond à une neutralisation de 60 % des sites acides actifs.

- 20 Le polymérisat alors obtenu en une seule étape est une solution jaune orangée correspondant à un polyacrylate de sodium et de magnésium totalement neutralisé dans un rapport correspondant à une neutralisation des sites actifs égale à 40 % par le sodium et 60 % par le magnésium. Le poids moléculaire M_w du polyacrylate ainsi obtenu selon l'invention est égal à 4300 déterminé selon la méthode GPC citée plus haut.

25 Essai n° 17 :

- Cet essai est effectué avec le même matériel, le même mode opératoire et les mêmes quantités de réactif que l'essai n° 16 à l'exception de la quantité d'hydroxyde de magnésium qui est multipliée par 0,416.

- 30 Le polymérisat alors obtenu en une seule étape est une solution jaune orangée correspondant à un polyacrylate de sodium et de magnésium partiellement neutralisé dans un rapport correspondant à une neutralisation des sites actifs égale à 50 % par le sodium et 25 % par le magnésium. Le poids moléculaire M_w du polyacrylate ainsi obtenu selon l'invention est égal à 5000 déterminé selon la méthode GPC citée plus haut.

Il est à noter dans cet essai que, pour la mesure du poids moléculaire par GPC, le polymère a été neutralisé totalement 50 % par le sodium et 50 % par le magnésium.

Essai n° 18 :

- 5 Cet essai est effectué avec le même matériel, le même mode opératoire et les mêmes quantités de réactif que l'essai n° 4 à l'exception de la quantité d'eau oxygénée qui est multipliée par 4,08 ainsi qu'à l'exception de la quantité de soude mise en œuvre qui correspond à une neutralisation de 80 % des sites acides actifs et de celle d'hydroxyde de calcium qui correspond à une neutralisation de 20 % des sites acides actifs.
- 10
- Le polymérisat alors obtenu en une seule étape est une solution jaune orangée correspondant à un polyacrylate de sodium et de calcium totalement neutralisé dans un rapport correspondant à une neutralisation des sites actifs égale à 80 % par le sodium et 20 % par le calcium. Le poids moléculaire M_w du polyacrylate ainsi obtenu selon
- 15 l'invention est égal à 6000 déterminé selon la méthode GPC citée plus haut.

Essai n° 19 :

- Cet essai est effectué avec le même matériel, le même mode opératoire et les mêmes quantités de réactif que l'essai n° 12 à l'exception de la quantité d'hydroxyde de calcium
- 20 mise en œuvre qui correspond à une neutralisation de 25 % des sites acides actifs et de celle d'hydroxyde de magnésium qui correspond à une neutralisation de 25 % des sites acides actifs, ces deux hydroxydes alcalino-terreux étant ajoutés pendant la deuxième heure de polymérisation.
- 25 Le polymérisat alors obtenu en une seule étape est une solution jaune orangée correspondant à un polyacrylate de sodium, de magnésium et de calcium totalement neutralisé dans un rapport correspondant à une neutralisation des sites actifs égale à 50 % par le sodium, 25 % par le magnésium et 25 % par le calcium. Le poids moléculaire M_w du polyacrylate ainsi obtenu selon l'invention est égal à 5730 déterminé selon la méthode
- 30 GPC citée plus haut.

Essai n°20 :

Dans un réacteur en verre de 2 litres équipé d'une agitation, d'un thermomètre et d'un système de refroidissement, on prépare à température ambiante une charge appelée pied

de cuve composée de 104 grammes d'eau, 43,9 grammes de soude à 50 % et 45 grammes d'acide phosphoreux à 97 %.

5 Pendant la montée en température du pied de cuve, on prépare cinq charges à introduire pendant la durée de polymérisation.

10 Dans ce but on introduit dans un premier bécher 225 grammes d'acide acrylique à 100 %, dans un deuxième bécher 15 grammes d'eau oxygénée à 130 volumes et 65 grammes d'eau, dans un troisième bécher 10 grammes de persulfate de sodium et 70 grammes d'eau, dans un quatrième bécher 237 grammes de soude à 50% et enfin dans un cinquième bécher 233 grammes d'eau et 225 grammes d'acide acrylique à 100 % ayant préalablement réagi avec 226 grammes d'hydroxyde de magnésium à 40% dans l'eau.

15 La soude contenue dans le quatrième bécher est ajoutée en continu durant la première heure de polymérisation en même temps que l'eau oxygénée alors que l'acrylate de magnésium contenu dans le cinquième est ajouté en continu durant la deuxième heure de polymérisation en même temps que le persulfate.

20 Le polymérisat alors obtenu en une seule étape est une solution jaune orangée correspondant à un polyacrylate de sodium et de magnésium totalement neutralisé dans un rapport correspondant à une neutralisation des sites actifs égale à 50 % par le sodium et 50 % par le magnésium. Le poids moléculaire M_w du polyacrylate ainsi obtenu selon l'invention est égal à 9500 déterminé selon la méthode GPC citée plus haut

25 Essai n°21 :

Cet essai est effectué avec le même matériel, le même mode opératoire et les mêmes quantités de réactif que l'essai n° 2 à l'exception du fait que le quatrième bécher contient 30 % de la quantité totale de l'acide acrylique et que ce dernier a préalablement réagi avec la chaux.

30

Le polymérisat alors obtenu en une seule étape est une solution jaune orangée correspondant à un polyacrylate de sodium et de calcium totalement neutralisé dans un rapport correspondant à une neutralisation des sites actifs égale à 70 % par le sodium et

30 % par le calcium. Le poids moléculaire M_w du polyacrylate ainsi obtenu selon l'invention est égal à 11500 déterminé selon la méthode GPC citée plus haut.

Essai n°22 :

5 Cet essai est effectué avec le même matériel, le même mode opératoire et les mêmes quantités de réactif que l'essai n° 1 à l'exception du premier bécher qui contient 400 grammes d'acide acrylique à 100 % et 50 grammes d'acrylamide, du troisième bécher qui contient 312 grammes de soude à 50 % et enfin du quatrième bécher qui contient 63 grammes d'hydroxyde de calcium.

10

Le polymérisat alors obtenu en une seule étape est une solution jaune orangée correspondant à un copolymère acide acrylique-acrylamide totalement neutralisé par l'ion sodium et par l'ion calcium dans un rapport correspondant à une neutralisation des sites actifs égale à 70 % par le sodium et 30 % par le calcium. Le poids moléculaire M_w du copolymère ainsi obtenu selon l'invention est égal à 4200 déterminé selon la méthode GPC citée plus haut.

15

Essai n°23 :

20 Cet essai est effectué avec le même matériel, le même mode opératoire et les mêmes quantités de réactif que l'essai n° 1 à l'exception du premier bécher qui contient 400 grammes d'acide acrylique à 100 % et 50 grammes d'AMPS, du troisième bécher qui contient 331 grammes de soude à 50 % et enfin du quatrième bécher qui contient 66 grammes d'hydroxyde de calcium.

25 Le polymérisat alors obtenu en une seule étape est une solution jaune orangée correspondant à un copolymère acide acrylique-AMPS totalement neutralisé par l'ion sodium et par l'ion calcium dans un rapport correspondant à une neutralisation des sites actifs égale à 70 % par le sodium et 30 % par le calcium. Le poids moléculaire M_w du copolymère ainsi obtenu selon l'invention est égal à 4600 déterminé selon la méthode GPC citée plus haut.

30

Essai n°24 : Cet essai est effectué avec le même matériel, le même mode opératoire et les mêmes quantités de réactif que l'essai n° 1 à l'exception du premier bécher qui contient 400 grammes d'acide acrylique à 100 % et 50 grammes d'acide méthacrylique, du

troisième bécher qui contient 343 grammes de soude à 50 % et enfin du quatrième bécher qui contient 68 grammes d'hydroxyde de calcium.

- 5 Le polymérisat alors obtenu en une seule étape est une solution jaune orangée correspondant à un copolymère acide acrylique-acide méthacrylique totalement neutralisé par l'ion sodium et par l'ion calcium dans un rapport correspondant à une neutralisation des sites actifs égale à 70 % par le sodium et 30 % par le calcium. Le poids moléculaire M_w du copolymère ainsi obtenu selon l'invention est égal à 4200 déterminé selon la
- 10 méthode GPC citée plus haut.

Essai n°25 :

- Cet essai est effectué avec le même matériel, le même mode opératoire et les mêmes quantités de réactif que l'essai n° 3 à l'exception de la soude qui est remplacé par
- 15 l'hydroxyde de potassium.

- Le polymérisat alors obtenu en une seule étape est une solution jaune orangée correspondant à un polyacrylate de potassium et de calcium totalement neutralisé dans un
- 20 rapport correspondant à une neutralisation des sites actifs égale à 70 % par le potassium et 30 % par le calcium. Le poids moléculaire M_w du copolymère ainsi obtenu selon l'invention est égal à 5500 déterminé selon la méthode GPC citée plus haut.

25 Exemple 2 :

Cet exemple concerne la préparation d'une suspension de carbonate de calcium grossier soumise à un broyage pour l'affiner en une suspension microparticulaire. Dans ce but, une suspension de carbonate de calcium grossier a été préparée à partir d'un carbonate de calcium naturel, en mettant en oeuvre :

30

- pour l'essai n° 26 illustrant l'essai témoin, une simple mise en suspension du carbonate de calcium dans l'eau à 25 % sans ajout d'agent dispersant a été réalisée, une dispersion à 76 % de concentration en matière sèche étant impossible à réaliser.

- pour l'essai n° 27 illustrant l'invention, le polyacrylate de l'essai n° 1 totalement neutralisé par de la soude et de l'hydroxyde de calcium dans un rapport correspondant à une neutralisation 70 % sodium - 30 % calcium.
- 5 - pour l'essai n° 28 illustrant l'invention, le polyacrylate de l'essai n° 2 totalement neutralisé par de la soude et de l'hydroxyde de calcium dans un rapport correspondant à une neutralisation 70 % sodium - 30 % calcium.
- 10 - pour l'essai n° 29 illustrant l'invention, le polyacrylate de l'essai n° 3 totalement neutralisé par de la soude et de l'hydroxyde de calcium dans un rapport correspondant à une neutralisation 70 % sodium - 30 % calcium.
- 15 - pour l'essai n° 30 illustrant l'invention, le polyacrylate de l'essai n° 4 totalement neutralisé par de la soude et de l'hydroxyde de calcium dans un rapport correspondant à une neutralisation 70 % sodium - 30 % calcium.
- 20 - pour l'essai n° 31 illustrant l'invention, le polyacrylate de l'essai n° 5 totalement neutralisé par de la soude et de l'hydroxyde de calcium dans un rapport correspondant à une neutralisation 70 % sodium - 30 % calcium.
- 25 - pour l'essai n° 32 illustrant l'invention, le polyacrylate de l'essai n° 6 totalement neutralisé par de la soude et de l'hydroxyde de calcium dans un rapport correspondant à une neutralisation 70 % sodium - 30 % calcium.
- 30 - pour l'essai n° 33 illustrant l'invention, le polyacrylate de l'essai n° 7 totalement neutralisé par de la soude et de l'hydroxyde de magnésium dans un rapport correspondant à une neutralisation 50 % sodium - 50 % magnésium.
- pour l'essai n° 34 illustrant l'invention, le polyacrylate de l'essai n° 8 totalement neutralisé par de la soude et de l'hydroxyde de magnésium dans un rapport correspondant à une neutralisation 50 % sodium - 50 % magnésium.

- pour l'essai n° 35 illustrant l'invention, le polyacrylate de l'essai n° 9 totalement neutralisé par de la soude et de l'hydroxyde de magnésium dans un rapport correspondant à une neutralisation 50 % sodium - 50 % magnésium.
- 5 - pour l'essai n° 36 illustrant l'invention, le polyacrylate de l'essai n° 10 totalement neutralisé par de la soude et de l'hydroxyde de magnésium dans un rapport correspondant à une neutralisation 50 % sodium - 50 % magnésium.
- 10 - pour l'essai n° 37 illustrant l'invention, le polyacrylate de l'essai n° 11 totalement neutralisé par de la soude et de l'hydroxyde de magnésium dans un rapport correspondant à une neutralisation 50 % sodium - 50 % magnésium.
- 15 - pour l'essai n° 38 illustrant l'invention, le polyacrylate de l'essai n° 12 totalement neutralisé par de la soude et de l'hydroxyde de magnésium dans un rapport correspondant à une neutralisation 50 % sodium - 50 % magnésium.
- 20 - pour l'essai n° 39 illustrant l'invention, le polyacrylate de l'essai n° 13 totalement neutralisé par de la soude et de l'hydroxyde de magnésium dans un rapport correspondant à une neutralisation 50 % sodium - 50 % magnésium.
- 25 - pour l'essai n° 40 illustrant l'invention, le polyacrylate de l'essai n° 14 totalement neutralisé par de la soude et de l'hydroxyde de magnésium dans un rapport correspondant à une neutralisation 50 % sodium - 50 % magnésium.
- 30 - pour l'essai n° 41 illustrant l'invention, le polyacrylate de l'essai n° 15 totalement neutralisé par de la soude et de l'hydroxyde de magnésium dans un rapport correspondant à une neutralisation 50 % sodium - 50 % magnésium.
- pour l'essai n° 42 illustrant l'invention, le polyacrylate de l'essai n° 16 totalement neutralisé par de la soude et de l'hydroxyde de magnésium dans un rapport correspondant à une neutralisation 40 % sodium - 60 % magnésium.

- pour l'essai n° 43 illustrant l'invention, le polyacrylate de l'essai n° 17 partiellement neutralisé par de la soude et de l'hydroxyde de magnésium dans un rapport correspondant à une neutralisation 50 % sodium - 25 % magnésium.
- 5 - pour l'essai n° 44 illustrant l'invention, le polyacrylate de l'essai n° 18 totalement neutralisé par de la soude et de l'hydroxyde de calcium dans un rapport correspondant à une neutralisation 80 % sodium - 20 % calcium.
- 10 - pour l'essai n° 45 illustrant l'invention, le polyacrylate de l'essai n° 19 totalement neutralisé par de la soude, de l'hydroxyde de magnésium et de l'hydroxyde de calcium dans un rapport correspondant à une neutralisation 50 % sodium - 25 % magnésium – 25 % calcium.
- 15 - pour l'essai n° 46 illustrant l'invention, le polyacrylate de l'essai n° 20 totalement neutralisé par de la soude et de l'hydroxyde de magnésium dans un rapport correspondant à une neutralisation 50 % sodium - 50 % magnésium.
- 20 - pour l'essai n° 47 illustrant l'invention, le polyacrylate de l'essai n° 21 totalement neutralisé par de la soude et de l'hydroxyde de calcium dans un rapport correspondant à une neutralisation 70 % sodium - 30 % calcium.
- 25 - pour l'essai n° 48 illustrant l'invention, le copolymère acide acrylique - acrylamide de l'essai n° 22 totalement neutralisé par de la soude et de l'hydroxyde de calcium dans un rapport correspondant à une neutralisation 70 % sodium – 30 % calcium.
- 30 - pour l'essai n° 49 illustrant l'invention, le copolymère acide acrylique – AMPS de l'essai n° 23 totalement neutralisé par de la soude et de l'hydroxyde de calcium dans un rapport correspondant à une neutralisation 70 % sodium - 30 % calcium.
- pour l'essai n° 50 illustrant l'invention, le copolymère acide acrylique – acide méthacrylique de l'essai n° 24 totalement neutralisé par de la soude et de

l'hydroxyde de calcium dans un rapport correspondant à une neutralisation 70 % sodium - 30 % calcium.

- 5 - pour l'essai n° 51 illustrant l'invention, le polyacrylate de l'essai n° 25 totalement neutralisé par de la potasse et de l'hydroxyde de calcium dans un rapport correspondant à une neutralisation 70 % potassium - 30 % calcium.

10 Pour chaque essai, on a préparé une suspension aqueuse à partir de carbonate de calcium provenant du gisement d'Orgon (France), de diamètre moyen de l'ordre de 50 micromètres.

15 La suspension aqueuse a une concentration en matière sèche de 76 % en poids par rapport à la masse totale à l'exception de l'essai témoin pour lequel la suspension a une concentration en matière sèche de 25 % en poids par rapport à la masse totale.

15 L'agent d'aide au broyage est introduit dans cette suspension selon les quantités indiquées dans le tableau ci-après, exprimées en pour cent en poids sec par rapport à la masse de carbonate de calcium sec à broyer.

20 La suspension circule dans un broyeur du type Dyno-Mill à cylindre fixe et impulseur tournant, dont le corps broyant est constitué par des billes de corindon de diamètre compris dans l'intervalle 0,6 millimètre à 1,0 millimètre.

25 Le volume total occupé par le corps broyant est de 1 150 centimètres cubes tandis que sa masse est de 2 900 g.

La chambre de broyage a un volume de 1 400 centimètres cubes.

30 La vitesse circonférentielle du broyeur est de 10 mètres par seconde.

La suspension de carbonate de calcium est recyclée à raison de 18 litres par heure.

La sortie du broyeur Dyno-Mill est munie d'un séparateur de mailles 200 microns permettant de séparer la suspension résultant du broyage et le corps broyant.

La température lors de chaque essai de broyage est maintenue à 60°C environ.

A la fin du broyage (To), on récupère dans un flacon un échantillon de la suspension pigmentaire. La granulométrie de cette suspension (% des particules inférieures à 1
5 micromètre) est mesurée à l'aide d'un granulomètre Sédigraph 5100 de la société Micromeritics.

La viscosité Brookfield de la suspension est mesurée à l'aide d'un viscosimètre Brookfield type RVT, à une température de 20°C et des vitesses de rotation de 10 tours par minute et
10 100 tours par minute avec le mobile adéquat.

Après un temps de repos de 8 jours dans le flacon, la viscosité de la suspension est mesurée par introduction dans le flacon non agité du mobile adéquat du viscosimètre Brookfield type RVT, à une température de 20°C et des vitesses de rotation de 10 tours
15 par minute et 100 tours par minute (viscosité AVAG = avant agitation).

Les mêmes mesures de viscosité sont également effectuées une fois le flacon agité et constituent les résultats de viscosité APAG (après agitation).

20 Tous ces résultats expérimentaux sont consignés dans les tableaux 1 et 1.bis suivants, qui de plus indiquent la consommation en pourcentage en poids d'agent d'aide au broyage utilisé pour obtenir la granulométrie indiquée :

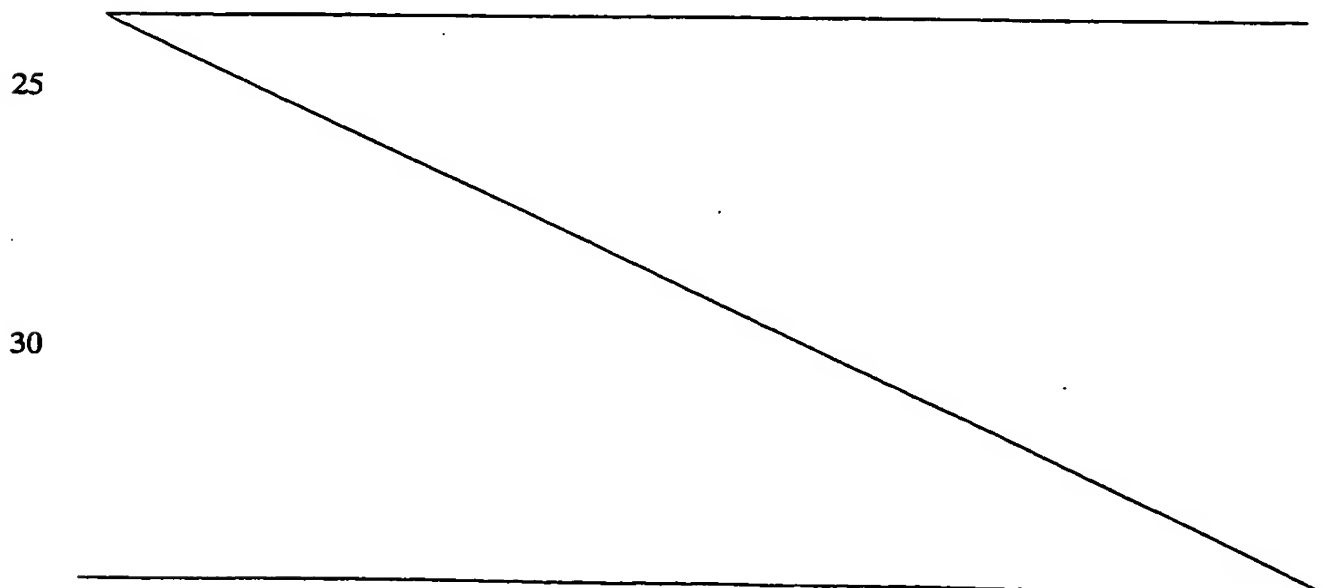


TABLEAU 1

ESSAIS N°	CONCENTRATION DE LA SUSPENSION EN MATIERE SECHE	AGENT D'AIDE AU BROYAGE			GRANULOMETRIE (% particules <1 µm)	VISCOSITE BROOKFIELD DE LA SUSPENSION (à 20°C en mPa.s)		
		Polymère Essai n°	Mw	Consommation en agent en % sec/sec		T0 10 T/min – 100 T/min 800 - 450	8 jours AVAG 10 T/min – 100 T/min 20000 - 2500	8 jours APAG 10 T/min – 100 T/min 1200 – 650
26	25	-	-	-	-			
27	76	1	4400	1,27	80	1800 – 670	4555 - 1010	1860 – 680
28	76	2	5000	1,24	80	2090 – 660	7490 – 1370	2790 – 900
29	76	3	6200	1,26	80	1670 - 530	4555 - 1070	1880 – 685
30	76	4	7200	1,20	75,3	2300 - 775	6080 - 1210	1810 – 635
31	76	5	5500	1,30	80	2200 - 700	6000 - 1200	2000 – 700
32	76	6	3800	1,25	80	1900 - 690	5500 - 1100	1920 – 690
33	76	7	3800	1,26	76	1790 - 590	4400 - 1040	1400 – 460
34	76	8	8600	1,16	67	780 - 315	5600 - 1310	840 – 330
35	76	9	10000	1,26	72	2680 - 860	11800 - 1880	3230 – 1090
36	76	10	12600	1,25	65	1550 - 580	16800 - 2410	2240 – 790
37	76	11	2400	1,22	80	5055 - 1470	4660 - 3400	10860 – 2500
38	76	12	5500	1,28	77	2200 - 750	6400 - 1900	5500 – 1545
39	76	13	6000	1,32	70	1230 - 500	6000 - 1200	1300 – 525

AVAG : Mesure de la viscosité avant agitation de la suspension

APAG : Mesure de la viscosité après agitation de la suspension

L'essai n° 26 correspond au témoin

Les essais n° 27 à 39 correspondent à l'invention

TABLEAU 1 bis

ESSAIS N°	CONCENTRATION DE LA SUSPENSION EN MATIERE SECHE	AGENT D'AIDE AU BROYAGE			GRANULOMETRIE (% particules <1 µm)	VISCOSITE BROOKFIELD DE LA SUSPENSION (à 20°C en mPa.s)		
		Polymère Essai n°	Mw	Consommation en agent en % sec/sec		T0 10 T/min – 100 T/min 2410 - 820	8 jours AVAG 10 T/min – 100 T/min 15500 - 2340	8 jours APAG 10 T/min – 100 T/min 2400 – 900
40	76	14	8350	1,34	68			
41	76	15	9700	1,28	73			
42	76	16	4300	1,40	72			
43	76	17	5000	1,25	78			
44	76	18	6000	1,25	77			
45	76	19	5730	1,12	80			
46	76	20	9500	1,27	74			
47	76	21	11500	1,20	72			
48	76	22	4200	1,25	77			
49	76	23	4600	1,25	80			
50	76	24	4200	1,32	80			
51	76	25	5500	1,15	80			

AVAG : Mesure de la viscosité avant agitation de la suspension

APAG : Mesure de la viscosité après agitation de la suspension

Les essais n° 40 à 51 correspondent à l'invention

La lecture des tableaux 1 et 1 bis met en évidence l'efficacité des polymères de l'invention obtenus par le procédé selon l'invention comme agent d'aide au broyage de suspension aqueuse de matériaux minéraux à forte concentration en matière sèche.

5

10

15

20

25

30

-REVENDICATIONS -

- 1/ Procédé d'obtention d'homopolymères et/ou copolymères, en solution aqueuse, de monomères éthyléniquement insaturés caractérisé par la mise en œuvre de l'acide phosphoreux et/ou de ses sels ou encore de l'hypophosphite de sodium et par la neutralisation au cours de la polymérisation des monomères éthyléniquement insaturés par ajout en continu tout d'abord de bases telles que l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium ou l'hydroxyde de lithium puis de bases des alcalino-terreux telles que l'hydroxyde de calcium, l'oxyde de calcium, l'hydroxyde de magnésium ou l'oxyde de magnésium.
- 2/ Procédé d'obtention d'homopolymères et/ou copolymères selon la revendication 1 caractérisé en ce que la quantité totale nécessaire de l'acide phosphoreux mis en œuvre est introduite avant le début de la polymérisation comme charge dans le pied de cuve du réacteur de polymérisation.
- 3/ Procédé d'obtention d'homopolymères et/ou copolymères selon la revendication 1 caractérisé en ce que tout ou partie de la quantité nécessaire de l'hypophosphite de sodium est introduite avant le début de la polymérisation comme charge dans le pied de cuve du réacteur.
- 4/ Procédé d'obtention d'homopolymères et/ou copolymères selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que la quantité nécessaire mise en œuvre de l'acide phosphoreux et/ou de ses sels ou encore de l'hypophosphite de sodium est supérieure ou égale à 0,5 % en poids par rapport à la masse totale du ou des monomères .
- 5/ Procédé d'obtention d'homopolymères et/ou copolymères selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium ou l'hydroxyde de lithium sont ajoutés sous forme de solution, sous forme de poudre ou sous forme de pastilles.
- 6/ Procédé d'obtention d'homopolymères et/ou copolymères selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que l'hydroxyde de calcium, l'oxyde de calcium, l'hydroxyde de magnésium ou l'oxyde de magnésium sont ajoutés sous forme de

suspension, sous forme de poudre ou sous forme des sels des monomères anioniques correspondants tels que l'acrylate ou méthacrylate de calcium ou bien l'acrylate ou méthacrylate de magnésium.

- 5 7/ Procédé d'obtention d'homopolymères et/ou copolymères selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que le ou les monomères éthyléniquement insaturés sont choisis parmi l'un au moins des monomères ou comonomères anioniques éthyléniquement insaturés tels que l'acide acrylique et/ou méthacrylique, itaconique, crotonique, fumarique, anhydride maléique ou encore, isocrotonique, aconitique, mésaconique, sinapique, undécylénique, angélique, l'acide acrylamido méthyl propane sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium ou sont éventuellement choisis parmi les comonomères non ioniques éthyléniquement insaturés tels que l'acrylamide et/ou le méthacrylamide, et préférentiellement choisis parmi l'acide acrylique et/ou méthacrylique.
- 10
- 15 8/ Procédé d'obtention d'homopolymères selon la revendication 7 caractérisé en ce que le monomère éthyléniquement insaturé est l'acide acrylique.
- 9/ Polymère en solution aqueuse obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le taux de neutralisation des sites acides actifs est compris entre 40 % et 90 % bornes incluses pour les ions sodium, potassium ou lithium et entre 10 % et 60 % bornes incluses pour les ions calcium et magnésium.
- 20
- 10/ Polymère en solution aqueuse selon la revendication 9 caractérisé en ce qu'il est sous forme totalement neutralisé.
- 25
- 11/ Polymère en solution aqueuse selon la revendication 9 caractérisé en ce qu'il est partiellement neutralisé.
- 12/ Polymère en solution aqueuse selon l'une quelconque des revendications 9 à 11 caractérisé en ce qu'il a un poids moléculaire en poids M_w compris entre 2000 et 16000, préférentiellement entre 3500 et 6500, déterminé par GPC aqueuse dont les standards, utilisés comme étalons, appartiennent à une série de polyacrylates de sodium commercialisée par la société Polymer Standards Service sous les noms de PSS-PAA variant de 18K à 2K.
- 30

13/ Utilisation du polymère en solution aqueuse selon l'une des revendications 9 à 12 comme agent d'aide au broyage et/ou comme agent de dispersion de matériaux minéraux en milieu aqueux.

- 5 14/ Suspensions aqueuses de matériaux minéraux contenant le polymère selon l'une quelconque des revendications 9 à 12.

10 15/ Utilisation des suspensions aqueuses de matériaux minéraux selon la revendication 14 dans le domaine du papier, de la peinture, de la céramique, des fluides de forage et de la détergence.

15

20

25

30

35